

WPI Acc No: 1989-311250/198943

XRAM Acc No: C89-137746

XRFX Acc No: N89-237141

Heat resistant solid electrolyte fuel cell - comprises e.g. zirconia contg. yttria and has one side coated with oxygen-resistant cathode layer, etc.

Patent Assignee: TOA NENRYO KOGYO KK (TOFU )

Inventor: ISHIZAKI F; IWASAKI H; MUKAI ZAWA I; SAKURADA S; SHIMA T; SOMEYA Y ; YAMAMOTO O; YOSHIDA T; YAMAMOTO O

Number of Countries: 006 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP-338823	A	19891025	89EP-0303918	A	19890420	198943 B
JPO2037669	A	19900207	88JP-0329105	A	19881228	199012
JPO2177265	A	19900710	88JP-0300079	A	19881128	199033
US-4950562	A	19900821	89US-0340306	A	19890419	199036
EP-338823	B1	19940803	89EP-0303918	A	19890420	199430
DE68917192	E	19940908	89DE-0617192	A	19890420	199435
			89EP-0303918	A	19890420	

Priority Applications (No Type Date): 88JP-0329105 A 19881228; 88JP-0096757

A 19880421; 88JP-0123958 A 19880523; 88JP-0300079 A 19881128

Cited Patents: DE-2810134; FR-1534093; FR-2306540; FR-2347783; GB-2002739;

US-3300344; US-3394032; US-4476196; WO-8606762

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP-338823 A E 24

Designated States (Regional): BE DE FR GB

EP-338823 B1 E 27 H01M-008/24

Designated States (Regional): BE DE FR GB

DE68917192 E H01M-008/24 Based on patent EP-338823

Abstract (Basic): EP 338823 A

A heat-resistant solid electrolyte fuel cell of low resistance comprises a cathode (12) and anode (13) on either side of a solid electrolyte plate (11), to which fuel gases can be fed, many of these cells being connected in series, and current being collected at the ends (15, 16) of the assembly. Cathodes and anodes are porous layers, adjacent plates are laminated by conductive interconnecting plates (14) which have grooves (14a, 14b) for the gases. Interconnections and pref. electrodes are made of heat-resistant material.

USE/ADVANTAGE - A simple, highly integrated fuel cell assembly, which is heat-resistant and of good conductivity, is provided. The tetragonal-to-monoclinic phase change in the electrolyte is prevented, which means that the resistance remains low. Mechanical strength is also increased.

1/17

Abstract (Equivalent): EP 338823 B

A solid electrolyte type of fuel cell which comprises a cathode (12) and anode (13) formed on each side of a solid electrolyte plate (11), to which fuel gas can be fed, a plurality of the cells being connected in series, whereby an electrical current can be generated between the ends (15, 16) of the assembly of cells, characterised in that the cathodes (12) and anodes (13) are porous layers, and that each adjacent pair of plates (11) is laminated together by an interconnector plate (14) which is electrically conductive and electrically connects the adjacent electrodes, the interconnectors (14) having grooves (14a, 14b) formed on each side so as to define passages for fuel gas and oxidising agent, the interconnectors being defined by a heat-resistant part composed of a film of a metal composite oxide of the formula: La<sub>1-x</sub>M<sub>1</sub>xM<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wherein M<sub>1</sub> is an alkaline earth metal, M<sub>2</sub> is Co, Fe, Mn, Ni or Cr, x=0-1, which is formed on an electrically conductive heat-resistant alloy.

Dwg. 1/17

Abstract (Equivalent): US 4950562 A

Solid electrolyte-type fuel cell consists of a solid electrolyte plate (11), formed on both sides with a porous cathode (12) and a porous anode (13). The plates are assembled together through interconnectors (14) and external terminals (15, 16) are provided at both ends of the assembly. The interconnector consists of a heat-resistant alloy contg. Cr, Co, Ni, Fe or Mn, on which a coating is applied of a composite metal oxide expressed by La<sub>1-x</sub>M<sub>1</sub>xM<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, where M<sub>1</sub> is an alkaline earth metal, M<sub>2</sub> is Co, Fe, Mn, Ni or Cr and x is less than 1. Grooves (14a, 16b) define gas passages.

ADVANTAGE - Increased integration, high reliability. (21pp)

Title Terms: HEAT; RESISTANCE; SOLID; ELECTROLYTIC; FUEL; CELL; COMPRISE;

dialog.log

ZIRCONIA: CONTAIN: YTTRIA: ONE: SIDE: COATING: OXYGEN: RESISTANCE:  
CATHODE: LAYER

Derwent Class: L03: X16

International Patent Class (Main): H01M-008/24

International Patent Class (Additional): H01M-008/12

File Segment: CPI: EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-E04A

Manual Codes (EPI/S-X): X16-C

Best Available Copy

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-177265

⑤ Int. Cl. 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成2年(1990)7月10日  
H 01 M 8/12 7623-5H

05-000A:Y0-5T:A3M0

〔発明の名称〕

(12) 特許公報

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 燃料電池用固体電解質

⑯ 特 願 昭63-300079

⑰ 出 願 昭63(1988)11月28日

⑱ 発 明 者 石 崎 文 也 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1 東亜燃料工業株  
式会社総合研究所内

⑱ 発 明 者 山 本 治 三重県各務原市鶴沼羽場町7-105

⑱ 発 明 者 吉 田 利 彦 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1 東亜燃料工業株  
式会社総合研究所内

⑲ 出 願 人 東 燃 株 式 会 社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

⑳ 代 理 人 弁 理 士 蛭 川 昌 信 外5名

明 細 書

1. 発明の名称 燃料電池用固体電解質

2. 特許請求の範囲

(1) Y、O、含有の部分安定化ジルコニアにアルミナを5~20%添加して焼結させたことを特徴とする燃料電池用固体電解質。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は燃料電池用固体電解質に係わり、特に強度が大きく、かつ長時間安定な低抵抗の固体電解質に関するものである。

(従来の技術)

従来、固体電解質は高温ですぐれたイオン伝導性を示すので、燃料電池用材料として注目されている。このような固体電解質として、安定化ジルコニアは抵抗が低く、電気的特性としては非常に優れているが、機械的に非常に脆いため、安定化ジルコニアよりは抵抗値は高くなるが、機械的強度の強い部分安定化ジルコニアが特に注目されて

いる。

(発明が解決すべき課題)

一般的に部分安定化ジルコニアは、Tetragonal Phase (正方晶系、以下T相と言う)とMonoclinic Phase (単斜晶系、以下M相と言う)とが混じっており、M相が存在すると導電率が下がってしまうという性質がある。ところで、M相を含まないT相のみからなるジルコニアも高温に長時間保持されているとT相からM相への相転移が生じてM相の割合が増えてしまう。このM相はT相に比べて密度が小さいため、T相からM相への相転移が生ずると粒子の体積が増大し、そのため粒界破壊が進んで、一層抵抗値が増大してしまうと共に、機械的強度が低下してしまうという問題がある。

このため、従来の部分安定化ジルコニアでは1400~1500℃の高温における焼結や燃料電池としての高温状態における長時間の使用によってM相の割合が増大し、導電率が低下すると共に、粒界破壊が進行して抵抗値が増大し、機械的強度が低下してしまうという問題があった。

本発明は上記課題を解決するためのもので、高温における焼結、あるいは燃料電池としての高温における長期間の使用においてもM相の発生が極めて少なく、そのため効率の低下を防止でき、かつ機械的強度の強い燃料電池用固体電解質を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

そのために本発明の燃料電池用固体電解質は、

Y、O、含有の部分安定化ジルコニアにアルミナを5～20%添加して焼結させたことを特徴とする。

(作用)

本発明はY、O、含有の部分安定化ジルコニアに5～20%のアルミナを添加して焼結することにより高温における焼結時、あるいは燃料電池としての高温状態における長時間の使用においても低抵抗を維持し、かつ機械的強度も強く安定した燃料電池用固体電解質を得ることができ、長時間の使用に耐える特性の良好な燃料電池を得ることが可能となる。

れないが、この温度領域では焼結は充分進んでいない。1450度C以上の高温になってくると、アルミナを添加しない3Yにおいては、T相の割合が減少し、M相が増加していることが分かる。一方、アルミナを5%、20%、40%添加した3Y5A、3Y20A、3Y40Aでは10時間という長時間の焼結によってもT相からM相への相転移が生じていないことがわかる。

第1図の結果は焼結時における高温状態についてのものであるが、アルミナ無添加の3Yでは高温においてT相からM相への相転移の割合が大きいため、燃料電池として高温(1000度付近)での使用を長時間継続した場合にも、T相からM相への相転移が生じてしまうことになり、その結果境界破壊が進行して低抵抗が増大すると共に、機械的強度も低下してしまうことになる。

これに対してアルミナを添加した部分安定化ジルコニアでは高温においてもT相からM相への相転移が生じないため燃料電池として高温での長時間使用においても低抵抗が維持されることになる。

(実施例)

以下、実施例を図面を参照して説明する。

第1図は東ソー(株)製TZ-3Y(3mol % -Y、O、/ZrO<sub>2</sub>)と住友化学工業(株)製

AKP-20(高純度Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を原料とし、

1-3-3Y: TZ-3Yのみ、

3Y5A: TZ-3Y: AKP-20

-95:5(重量%)

3Y20A: TZ-3Y: AKP-20

-80:20(重量%)、

3Y40A: TZ-3Y: AKP-20

-60:40(重量%)

の割合で混ぜ、遊星ミル等で混合し、アルミナ/ジルコニア粉末とし、これを成形して焼結時間10時間、焼結温度1250℃、1350℃、1450℃、1550℃、1650℃で焼成した時のそれぞれT相の割合を示したものである。

第1図より1250℃、1350℃の比較的低温においては、3Y、3Y5A、3Y20A、3Y40Aのいずれにおいても、M相の発生は見ら

ないように本発明の固体電解質は高温においてもT相からM相への相転移が生じないため、緻密化して電解質板の割板化を図ることが可能となる。即ち、部分安定化ジルコニアを焼けて固い電解質板を作ろうとすると、焼結時には燃えて飛んでしまう有難バインダを多く入れる必要があり、そのため焼結温度を非常に高くしてバインダが飛んだ後に気孔が生じないようにする必要があるが、従来の部分安定化ジルコニアでは高温で焼結するとM相が発生してしまうという問題があったが、本発明では、アルミナを添加することにより高温においてもM相の発生が見られないので、電解質板の割板化を図ることができる。

第2図は3Yについて1250℃と1650℃において、X線回折によりM相とT相の割合を定量的分析したもので、高温になるとM相が発生していることが分かる。なお、図の傾斜はX線回折角度、縦軸はX線の毎秒当たりのカウント数である。

ところで、部分安定化ジルコニアはそれ自体良好なイオン導電性を示すが、アルミナは本来絶縁

体であるので、アルミナの添加量を増やせば低抵抗値が増大してしまう。

第3図はアルミナ無添加の3Yについての800℃における導電率を示し、第4図は3Y-20Aの800℃における導電率を示す。なお、800℃であるので、M相は発生しておらず、純粋にT相だけの状態であると考えてよい。

第3図と第4図とを比較して分かるように、アルミナを20%添加しても無添加の場合とほとんど低抵抗値が変わっていないことが分かる。しかしこれ以上アルミナの添加量を増やすと、アルミナの絶縁性の影響で低抵抗値が増大し、燃料電池用固体電解質としては好ましくない。一方、アルミナの添加量が少なすぎると高温においてM相の発生が見られ、いろいろ実験したところ5~20%、特に5~10%のアルミナ添加によりT相からM相への相転移がなく、かつ低抵抗が維持でき、燃料電池用固体電解質として好適であった。

(発明の効果)

以上のように本発明によれば、Y:O:含有の

部分安定化ジルコニアに20%のアルミナを添加することにより高温においても正方晶系から単斜晶系への相転移の発生を防止し、導電率の低下および粒子体積変化による粒界破壊を防止し、低抵抗を維持して電力密度の増大を図り、かつ機械的強度を強くして安定性を向上させることができる。また電解質を緻密化して電解質板の薄板化を図ることも可能となる。

#### 4. 図面の簡単な説明

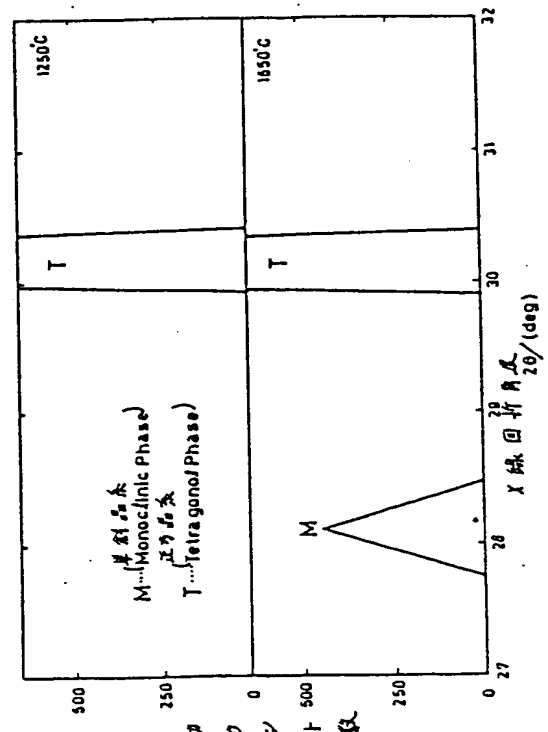
第1図は焼結温度を変えた時のT相の割合を示す図、第2図は3Yについて1250℃と1650℃におけるM相とT相の割合を示す図、第3図はアルミナ無添加、800℃における導電率を示す図、第4図はアルミナ20重量%添加、800℃における導電率を示す図である。

出願人 東亜燃料工業株式会社  
代理人 弁理士 堀川昌信(外5名)

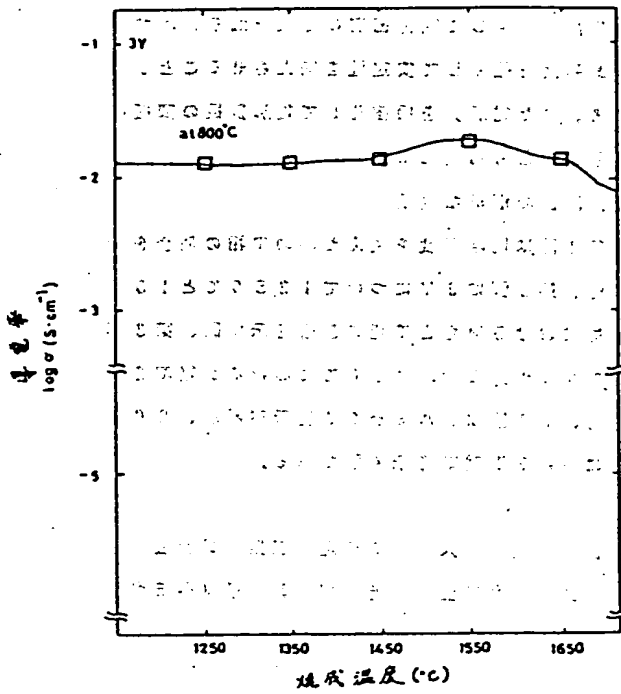
第1図

	1250°C	1350°C	1450°C	1550°C	1650°C
3Y	100	100	99	94	84
3Y 5A	100	100	100	100	99
3Y 20A	100	100	100	100	99
3Y 40A	100	100	100	100	100

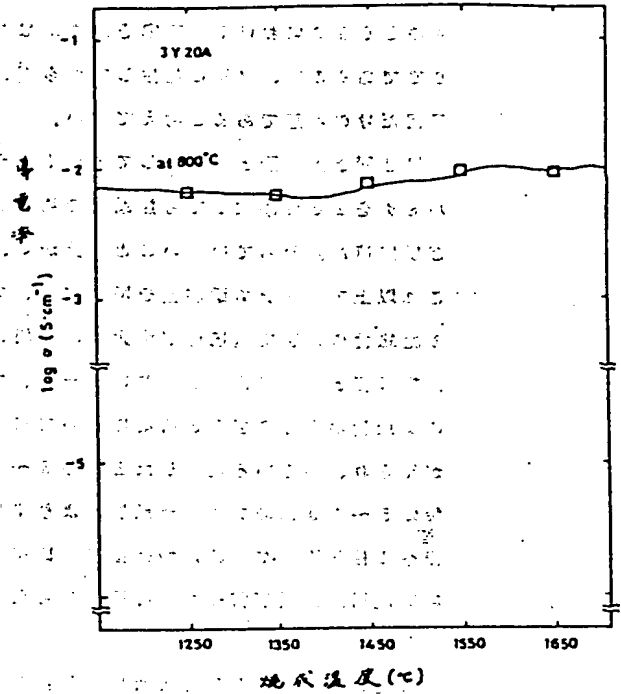
第2図



第 3 図



第 4 図



Best Available Copy